

KOREAN PATENT ABSTRACTS XML 2(1-2)

Save



Please Click here to view the drawing

Korean FullDoc.

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010002785 A  
(43)Date of publication of application: 15.01.2001

(21)Application number: 1019990022766  
(22)Date of filing: 17.06.1999

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.  
(72)Inventor: JUNG, HYEON SUK  
KIM, GEUN BAE  
KWON, HO JIN

(51)Int. Cl. H01M 4/02

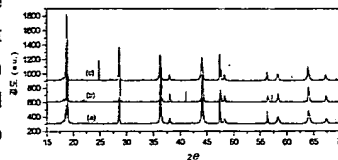
## (54) ANODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY LITHIUM CELL

## (57) Abstract:

PURPOSE: An anode active material for a secondary lithium cell is provided to be capable of considerably improving high-capacity, long lift time and stability properties. CONSTITUTION: An anode active material for a secondary lithium cell is a chemical compound selected from a group of following chemical equations, and the surface of the selected chemical compound is coated by a metal oxide. A part of the chemical

compounds for the anode active material are:  $\text{LiMn}_{1-x}\text{MxA}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{MxA}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1-x}\text{MxO}_2$ -

$\text{zAz}$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{MxO}_2\text{-zAz}$ ,  $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{MxMyA}_2$ , and  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{MxMyA}_2$ , the other part of the chemical compounds for the anode active material  $\text{LiMn}_2\text{-xMxA}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-xMxA}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{-xMxO}_4\text{-zAz}$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-xMxO}_4\text{-zAz}$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-x-yMxMyA}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-x-yMxMyA}_4$ .



COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19990617)

공개특허특2001-0002

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. 6  
H01M 4/02(11) 공개번호 특2001-0002785  
(43) 공개일자 2001년01월15일(21) 출원번호 10-1999-0022766  
(22) 출원일자 1999년06월17일(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 김순택  
경기도 수원시 팔달구 신동 575번지  
(72) 발명자 권호진  
충청남도천안시성성동산24번지  
정현숙  
충청남도천안시성성동산24번지  
김근배  
충청남도천안시성성동산24번지  
(74) 대리인 김원호  
이상현

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법

## 요약

리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로서, 이 양극 활물질은 표면에 금속 산화물층이 형성되어 있으며, 하기 화학식 12로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

[화학식 1]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 2]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 3]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 4]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 5]  $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 6]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 7]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{A}_4$  [화학식 8]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  [화학식 9]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 10]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 11]  $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  [화학식 12]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  (상기 식에서  $0.01 \leq x \leq 0.10$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 금속이며, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상을 포함하는 하나의 금속이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.)

## 대표도

도2

## 색인어

LiMn2O4, 리튬이차전지, 양극활물질, Si, B, Ti, 준금속

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 상온 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 고온 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

[산업상 이용 분야]본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 장수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(interpolation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

이러한 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로서 리튬 금속이 사용되기도 하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우에는 전지 충방전 과정 중 리튬 금속의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전지 단락 및 전지 폭발의 위험성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 구조 및 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬이온을 받아들이거나 공급할 수 있으며, 리튬의 삽입 및 탈리시 반쪽 셀 포텐셜이 리튬 금속과 유사한 탄소계 물질이 음극 활물질로서 널리 사용되고 있다.

리튬 이차 전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물(반적으로 사용되며, 대표적으로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiMnO}_2$  등의 복합 금속 산화물이 사용되어 있다. 상기 양극 활물질 중  $\text{LiCoO}$

$\text{LiMnO}_2$ 는 실온에서  $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$  정도의 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점이 있고, 고온 충방전시 안정성이 작은 단점이 있다.  $\text{LiNiO}$

$\text{LiMnO}_2$ 는 상기한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내나, 합성이 어려운 단점이 있다. 또  $\text{LiMnO}_2$

$\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 Mn계 활물질은 합성이 용이하고, 값이 비교적 싸며, 환경 오염도 적은 장점이 있다. 이러한 Mn계 활물질은 용량이 작은 단점이 있으나, 전지 시스템의 안정성, Mn의 환경 친화성등으로 인하여 전기 자동차, 전기 자동차(electric vehicle)의 전력원으로 차세대 대형 전지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 부각되고 있다.

그러나  $\text{LiMnO}_2$  등의 망간계 양극 활물질을 사용한 전지를 장시간, 특히, 고온에서 연속적으로 충방전시킬 경우  $\text{LiMnO}_2$  표면에서 전해액과의 부반응이 발생한다. 이는 전해액 속에 존재하는 H

$\text{LiMnO}_2$ 와  $\text{LiPF}_6$ 가 반응하여 강산인 HF를 형성하고, 이 HF가 망간계 양극 활물질에서 표면에 존재하는 Mn을 공격하여 Mn이 액으로 용출되는 현상에 기인한 것으로 알려져 있다. 이러한 부반응으로  $\text{LiMnO}_2$

$\text{LiMnO}_2$  활물질을 구성하는 망간(Mn)이 전해액 중에 녹아서 활물질이 붕괴되는 물론이고, 이로 인해 전지의 수명이 급격히 감소된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 최근에는 Li의 당량을 1보다 크게 합성하거나 최근에는 스피넬 Mn계를 사용하며, 이러한 구조에서 산소의 일부를 F으로 치환하여 고온 수명 특성을 향상시키는 등의 노력을 하고 있다. 그러나 아직까 장수명, 특히 고온 수명 특성 향상 효과가 만족할 수준에 도달하지 못하고 있는 실정이다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 장수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법

제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 표면에 금속 산화물층이 형성된 하기 화학식 1~12로 이루어진 군에서 선택된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 2]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 3]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 4]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 5]  $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 6]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 7]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{A}_4$  [화학식 8]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  [화학식 9]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 10]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 11]  $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  [화학식 12]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  (상기 식에서  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나 상의 금속이며, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상을 포함하는 금속이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.)

본 발명은 또한, 상기 화학식 1~12의 분말을 제조하고; 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 금속 산화물이 코팅된 상기 화학식 1~12의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에서 사용한 양극 활물질은 환경 친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 리튬 이차 전지 대형 전지 분야 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 망간계 양극 활물질이다. 본 발명의 양극 활물질은 표면에 금속 산화물이 형성되어 있으며, 하기 화학식 1 내지 6으로 이루어진 군에서 선택되는 3V급 리튬 이차 전지용 양극 활물질 또는 상기 화학식 7~12로 이루어진 군에서 선택되는 4V급 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함한다.

상기 화학식 1 내지 12의 화합물을 합성하기 위해서, 리튬염, 망간 화합물 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 망간 화합물로는 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 망간 아세트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나 상의 금속염을 사용할 수 있다. 상기 금속염의 양은 활물질 중량의 0.01 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상기 금속염이 활물질 중량의 0.01 중량% 미만이면, 금속염 첨가에 따른 효과가 미미하며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 첨가된 금속염이 불순물로 작용할 수 있어 바람직하지 않다.

이때, 리튬염, 망간 화합물 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시할 수도 있다.

이와 같은 공정을 통하여 제조된 리튬염, 망간 화합물 및 금속염의 혼합물을 약 400~600℃ 온도에서 열처리하여 준 결정(semi crystalline) 상태의 양극 활물질 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400℃ 보다 낮으면 코발트 염과 리튬 염의 반응이 분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 상기 1차 열처리하여 제조된 양극 활물질 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 상기 1차 리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 양극 활물질 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 하계 분포시킬 수도 있다.

상기 혼합물을 약 400~600℃ 온도에서 1차 열처리하여 준 결정성 상태의 양극 활물질 전구체 분말을 제조한 후, 얻어진 결정성 전구체 분말을 700~900℃ 온도로 약 10~15시간 동안 2차 열처리할 수도 있다. 상기 1차 열처리 온도가 400℃ 보다 낮으면, 코발트 염과 리튬 염의 반응이 충분하지 않으며, 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되지 않는 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉하는(blowing) 조건 하에서 1~5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

이어서, 제조된 화학식 1~12의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시킬 수도 있다.

상기한 방법으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅한다. 상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 일반적인 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법인 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 이 알코올에 대하여 1~10 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환원시켜 제조한다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti 및 V 등을 사용할 수 있으며, Mg를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용액은 메탄올 또는 에탄올을 사용할 수 있다. 상기 금속 수용액은 바나듐 옥사이드(V

$\text{H}_2\text{O}_2$  수용액을 사용할 수 있다. 바나듐 옥사이드 수용액은 물과 이 물에 대하여 1~10 중량%에 해당하는 바나듐 옥사이드를 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조할 수 있다.

상기 금속의 농도가 1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1-12의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 10 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

이와같이 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 약 120℃ 오븐에서 약 5시간 동안 건조시킨다. 이 건조 공정에서 분말 내에 리튬 염이 더욱 균일하게 분포된다.

금속 알콕사이드 용액이 코팅된 화학식 1-12의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 300~800℃로 2~20시간 동안 열처리한다. 상기 열처리 공정으로 금속 알콕사이드 용액이 금속 산화물로 변화되어, 표면에 금속 산화물이 코팅된 질이 제조된다. 표면에 형성된 금속 산화물 층의 두께는 1~100nm인 것이 바람직하다. 표면에 형성된 금속 산화물 층의 두께가 1nm 미만이면, 금속 산화물로 코팅함에 따른 효과가 미미하며, 두께가 100nm를 초과하면, 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다. 활물질 표면에 형성된 금속 산화물은 상기 코발트와 금속 알콕사이드 용액으로부터 유래된 금속의 복합 산화물 또는 금속 알콕사이드 용액으로부터 유래된 금속의 산화물 등으로 여겨진다. 예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$

를 알루미늄 알콕사이드 졸로 코팅한 후 열처리하면 코발트와 알루미늄의 복합 금속 산화물 및/또는 알루미늄의 산화물이 형성된 양극 활물질이 제조된다. 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조하기 위해 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소 블로잉하는 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 열처리 온도가 300℃보다 낮으면 코팅된 금속 알콕사이드 용액 결정화되지 않으므로 이 활물질을 전지에 적용하면 리튬 이온의 이동이 방해받을 수 있다.

이와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 포함된 준금속은 HF와의 반응성이 우수한 물질이다. 일반적으로 리튬 이차 전지의 전해질은 무수 전해질을 사용하나, 소량의 물이 불순물로 포함되어 있을 수도 있다. 이와 같이 불순물로 함유된 물은 전해질에 포함된 리튬염인  $\text{LiPF}_6$

등과 반응하여 HF 등의 강산을 제조하게 된다. 생성된 HF는 방간계 활물질에서 표면에 존재하는 Mn을 공격하여 Mn이 전해질 중에 녹아나서, 활물질이 붕괴되고, 이로 인하여 전지의 수명, 특히 고온에서의 수명이 급격히 저하되는 문제점을 야기한다. 이에 대하여, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 HF와의 반응성이 우수한 준금속을 포함함에 따라, 준금속이 해질에서 생성되는 HF와 빠르게 반응하여 H

$\text{SiF}_6^{2-}$ 라는 화합물을 형성하면서, Mn을 공격할 HF를 제거하므로, Mn이 전해질 속에 용출되는 문제점을 방지할 수 있다.

따라서, 본 발명의 양극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 방전 용량(discharge capacity) 향상과, 고율 조건(High C-rate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 수명 특성이 우수하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)  $\text{LiOH}$ 와 화학적 망간 디옥사이드(Chemical Manganese Dioxide)와 전기화학적 망간 디옥사이드(Electrochemical Manganese Dioxide)인  $\text{MnO}_2$  및  $\text{SiO}_2$ 를 Li/Mn/Si의 몰비가 1.0/1.97/0.01이 되도록 정량한 후, 이들을 막자사발에 투입하였다. 상기  $\text{LiOH}$ ,  $\text{MnO}_2$

$\text{H}_2$  및  $\text{SiO}_2$ 의 반응을 촉진시키기 위하여, 충분한 양의 에탄올을 첨가하고, 에탄올이 거의 없어질 때까지 혼합하였다. 얻어 혼합물을 450℃에서 5시간 동안 건조분위기 하에서 1차 열처리하여 준 결정 상태의 전구체인  $\text{LiMn}$

$\text{O}_4$ 의 분말을 제조하였다. 제조된 준 결정 상태의  $\text{LiMn}$

$\text{O}_4$  분말을 상온에서 재혼합하여 리튬염을 균일하게 분포시켰다. 얻어진 생성물을 건조 공기를 블로잉하는 조건 하에서 750℃의 온도로 12시간 동안 2차 열처리하여 결정성의  $\text{LiMn}$

$1.97\text{Si}_{0.03}\text{O}_4$ 를 제조하였다.

제조된 화합물을 10중량% 농도의 Al-알콕사이드 용액에 담그어 충분히 습윤(wetting)이 될 수 있게 한 후, 대기 중에서 건조하였다. 이어서, 건조된 생성물을 900℃, 건조 분위기 하에서 10시간 동안 열처리를 실시하여 표면에 Mn

$\text{Al}_2\text{O}_3$  박막(thin film) 층이 형성되어 표면의 구조 및 성질이 변형된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅된  $\text{LiMn}_{1.97}\text{Si}_{0.04}\text{O}_4$  분말을 합성하였다. 얻어진 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정 구조를 분석하였으며, TEM으로 표면에 형성된 표면층에 대한 분석을 확인하였다.

이어서, 제조된 결정성  $\text{LiMn}_{1.97}\text{Si}_{0.04}\text{O}_4$  활물질, 도전제(카본, 상품명: 슈퍼 P) 4 중량%, 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, 상품명: KF-1300) 4 중량% 및 용매(N-메틸피롤리돈)를 혼합하여 양극 활물질 조성물 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리 테이프 형태로 캐스팅하여 양극을 제조하였다. 이 양극과 Li-금속을 대극으로 사용하고, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 유기 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>

가 용해된 전해질을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

(실시에 2) Li/Mn/Si의 몰비를 1.0/1.99/0.03으로 변경시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시에 3) Li/Mn/Si의 몰비를 1.0/1.95/0.05로 변경시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시에 4)  $\text{SiO}_2$  대신에  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 사용하고, Li/Mn/B의 몰비를 1.0/1.99/0.01로 변경시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 1) LiOH와 화학적 망간 디옥사이드와 전기화학적 망간 디옥사이드인  $\text{MnO}_2$ 를 Li/Mn의 몰비가 1/2가 되도록 정량 후, 이들을 막자사발에서 균일한 혼합이 될 때까지 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 450℃에서 5시간 동안 건조분위기 하에 차 열처리하여 준 결정 상태의 전구체인 LiMn

$\text{O}_4$ 의 분말을 제조하였다. 제조된 준 결정 상태의 LiMn

$\text{O}_4$  분말을 상온에서 재혼합하여 리튬염을 균일하게 분포시켰다. 얻어진 생성물을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에서 750℃의 온도로 12시간 동안 2차 열처리하여 결정성의 LiMn

$\text{O}_4$ 을 제조하였다. 제조된 결정성 LiMn

$\text{O}_4$ 에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정 구조를 분석하였다.

이와 같이 제조된 활물질, 도전제(카본, 상품명: 슈퍼 P) 4 중량%, 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, 상품명: KF-1300) 4 중량% 및 용매(N-메틸피롤리돈)를 혼합하여 양극 활물질 조성물 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 양극을 제조하였다. 이 양극과 Li-금속을 대극으로 사용하고, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 유기 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>

가 용해된 전해질을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

상기한 실시예 1의 방법으로 제조된 활물질 분말의 SEM 사진을 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 방법으로 제조된 활물질 분말은 작은 미립자가 다수개 모여 형성된 것임을 알 수 있으며, Si 결정이 따로 존재하는 것이 아니라 리튬염 및 망간 화합물과 화학적으로 반응하여 활물질을 형성하고 있음을 알 수 있다. 실시예 2-4의 방법으로 제조된 활물질 분말의 SEM 사진도 도 1과 유사하게 나타났으므로, Si가 리튬염 및 망간 화합물과 화학적으로 반응하여 활물질을 형성하고 있음을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 1, 4 및 비교예 1의 방법으로 제조된 활물질의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 방법으로 제조된 활물질은 XRD 패턴(도 2의 c)의 약  $2\theta=25$  근방에서 Si 피크가 나타나므로, 제조된 활물질에 Si가 포함되어 있음을 알 수 있다. 또한, 실시예 4의 방법으로 제조된 활물질은 XRD 패턴(도 2의 b)의 약  $2\theta=43$  근방에서 B 피크가 나타나므로, 제조된 활물질에 B가 포함되어 있음을 알 수 있다. 그에 반하여, 비교예 1의 방법으로 제조된 활물질은 XRD 패턴(도 2의 a)에서는 Si 또는 B 피크가 나타나지 않는다. 실시예 2-3의 방법으로 제조된 활물질의 XRD 패턴도 도 2와 유사하게 나타났으므로, 제조된 활물질에 Si가 포함되어 있음을 알 수 있다.

실시예 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 활물질을 이용하여 상온에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 각각의 전지를 4.3V~3.0V 사이에서 0.1C $\leftrightarrow$ 0.1C(1회), 0.2C $\leftrightarrow$ 0.2C(3회), 0.5C $\leftrightarrow$ 0.5C(10회), 1C $\leftrightarrow$ 1C(86회)로 충방전 속도를 변화시키며 충방전하면서 전지의 용량 및 수명을 측정하였다. 도 3에 나타낸 것과 같이, 실시예 2 및 비교예 1의 전지는 모두 상온(20℃) 및 1C 충전, 1C 방전의 고율 충방전 조건에도 용량이 거의 감소하지 않음을 알 수 있다. 실시예 1, 3-4 및 4의 방법으로 제조된 활물질의 상온에서의 충방전 수명 특성을 측정한 결과도 도 3과 유사하게 나타났으므로, 및 1C 충전, 1C 방전의 고율 충방전 조건에서 용량이 거의 감소하지 않음을 알 수 있다.

그러나 고온에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정하면, 실시예의 방법으로 제조된 활물질은 용량이 거의 감소하지 않으며, 비교예의 방법으로 제조된 활물질은 용량이 현저하게 감소한다. 이러한 고온에서의 충방전 수명 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 3 및 비교예 1의 방법으로 제조된 전지의 고온에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 각각의 전지를 4.3V~3.0V 사이에서 0.1C $\leftrightarrow$ 0.1C(1회), 0.2C $\leftrightarrow$ 0.2C(3회), 0.5C $\leftrightarrow$ 0.5C(10회), 1C $\leftrightarrow$ 1C(86회)로 충방전 속도를 변화시키며 충방전하면서 전지의 용량 및 수명을 측정한 것이다. 도 4에 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시예 3의 활물질을 이용한 전지는 고온(50℃) 및 1C 충전, 1C 방전의 고율 충방전 조건에서 86 사이클 후에는 용량이 약 14.9% 감소

하였다. 즉, 용량 유지율이 86.1%였다. 그 반면, 비교예 1의 활물질을 이용한 전지는 고온(50℃) 및 1C 충전, 1C 방전의 용량충방전 조건에서 86 사이클 후에는 용량이 약 29.9% 감소하였다. 즉, 용량 유지율이 약 70.1%였다. 따라서, 본 발명의 물질이 종래 활물질에 비하여 고온 및 고율(1C 충전, 1C 방전) 충방전 조건에서도 안정하며, 용량 감소가 적은 뿐만 아니라 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 실시예 1-2, 4의 방법으로 제조된 활물질을 이용하여 고온 충방전 수명 특성을 실시한 결과 도 4와 유사하게 나타났으므로, 고온 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

아울러, 실시예 1-3 및 비교예 1의 방법으로 제조된 활물질의 초기 충방전 특성을 측정하여 그 결과를 도 5에 각각 b, c, a로 나타내었다. 도 5에 나타낸 것과 같이, 비교예 1의 전지가 초기 충방전 용량은 가장 크나, 도 3에 나타낸 것과 같이,에서의 용량 유지율이 감소하므로, 전지 수명이 실시예의 전지에 비하여 짧음을 알 수 있다. 아울러, Si의 함량이 증가할수록 초기 충방전 용량이 감소되므로, Si의 함량이 너무 과도해져도 바람직하지 않음을 알 수 있다.

### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 이용한 전지는 고온 수명 특성이 우수하다.

### (57)청구의 범위

#### 청구항1

표면에 금속 산화물층이 형성된 하기 화학식 1-12로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 2]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 3]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 4]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 5]  $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 6]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 7]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{A}_4$  [화학식 8]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  [화학식 9]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 10]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 11]  $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  [화학식 12]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  (상기 식에서  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 금속이며, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.)

#### 청구항2

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항3

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물층의 두께는 1~100nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항4

하기 화학식 1-12의 분말을 제조하고; 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 열처리하는; 공정을 포함하는 금속 산화물이 코팅된 하기한 화학식 1-12의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 2]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{A}_2$  [화학식 3]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 4]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_{2-z}\text{A}_z$  [화학식 5]  $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 6]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_2$  [화학식 7]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{A}_4$  [화학식 8]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  [화학식 9]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 10]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  [화학식 11]  $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  [화학식 12]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{A}_4$  (상기 식에서  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 금속이며, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.)

#### 청구항5

제 4 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 공기 또는 산소 분위기 하에서 300~1000℃의 온도로 실시되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

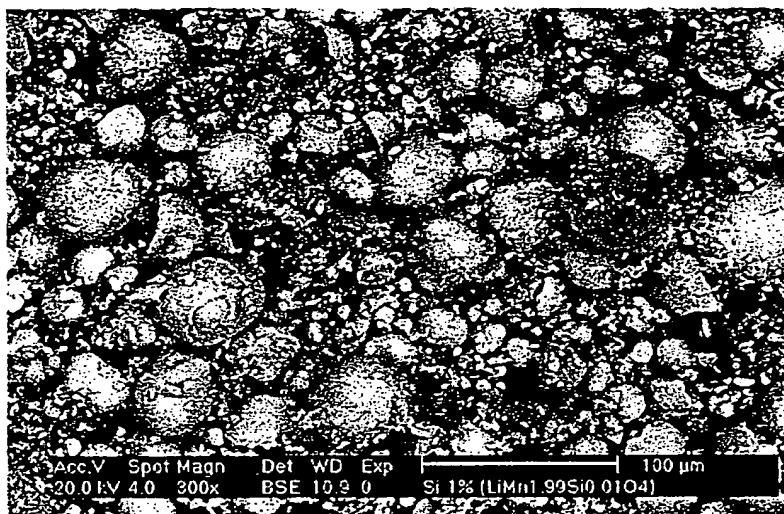
#### 청구항6

제 4 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 2~20시간 동안 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

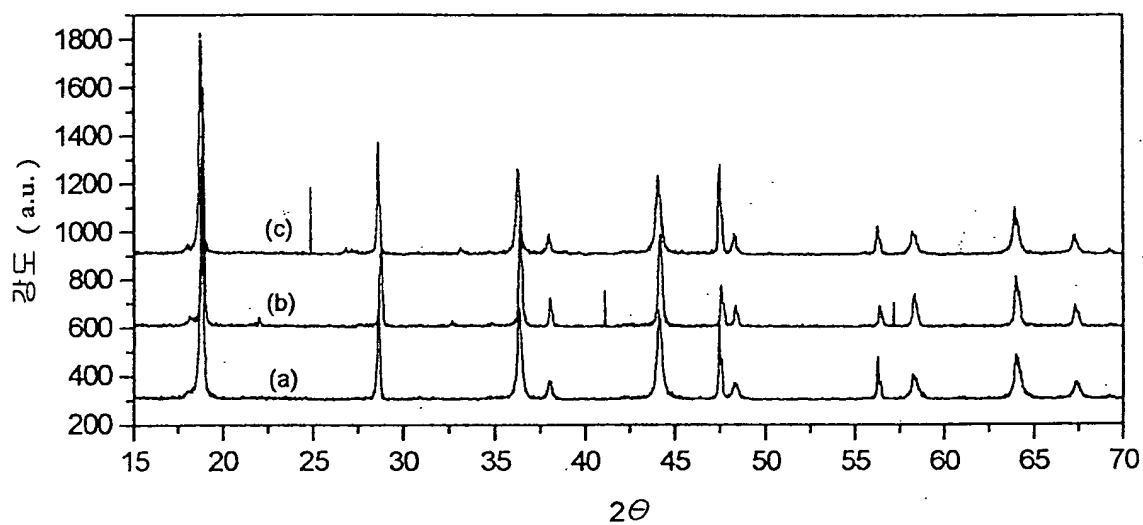
## Best Available Copy

도면

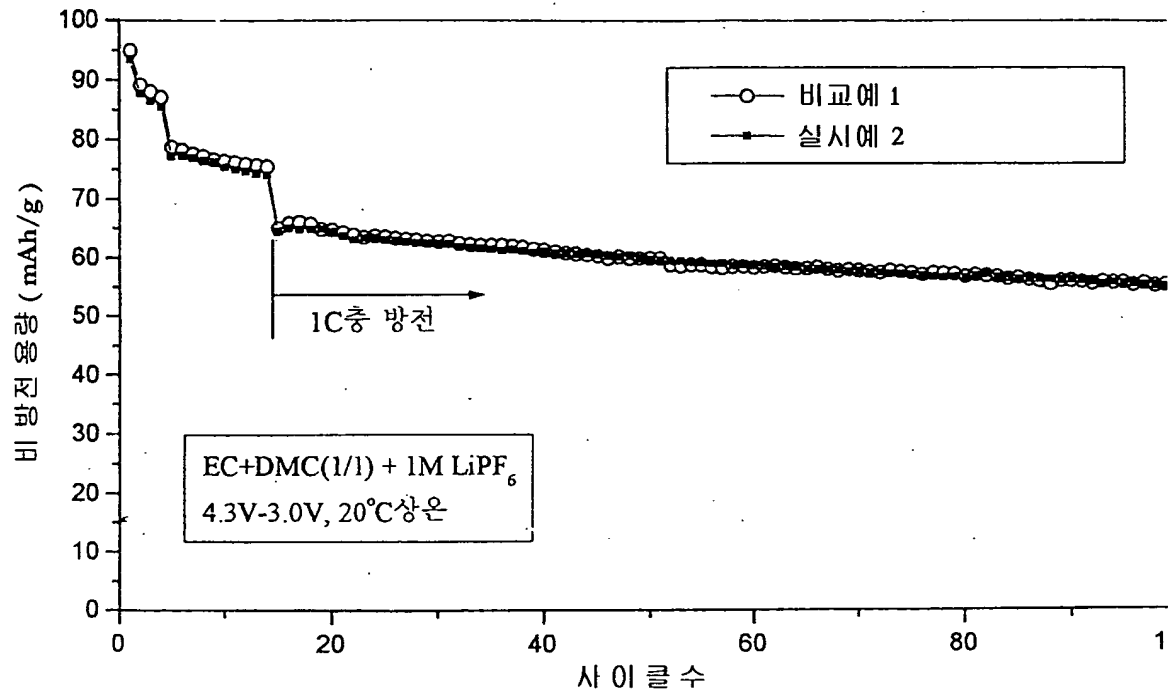
도면1



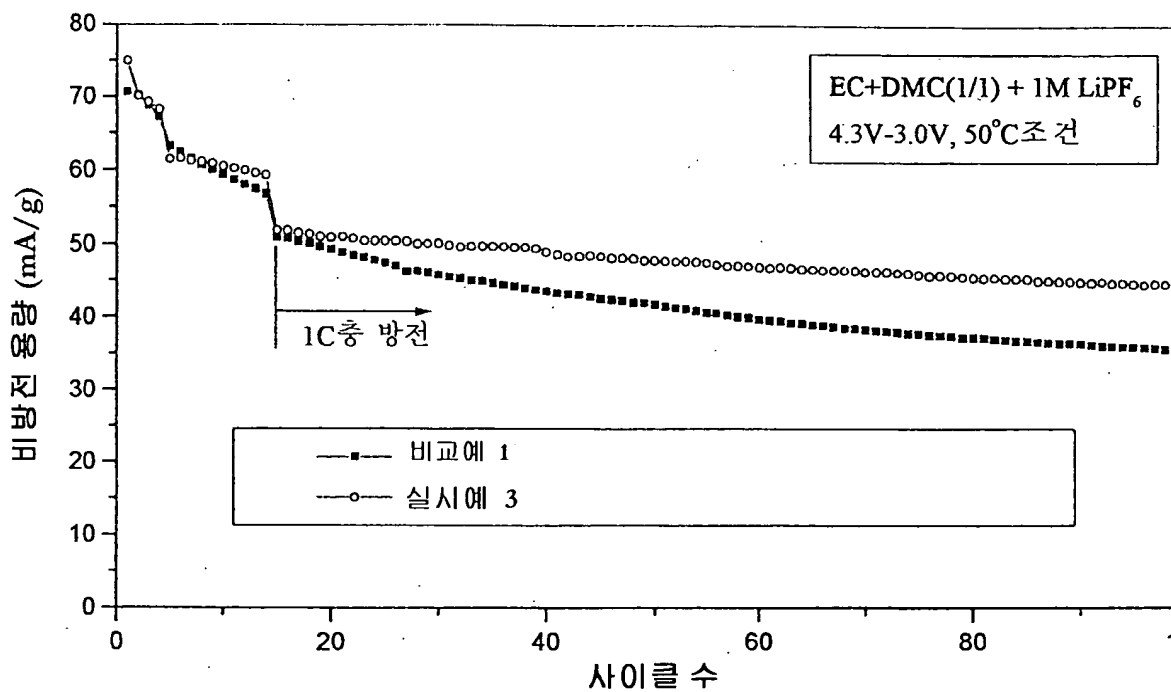
도면2



도면3



도면4



도면5

